

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-202505

(43)Date of publication of application : 23.07.1992

(51)Int.Cl.

C08F 10/06  
C08F 4/658  
C08L 23/10

(21)Application number : 02-339430

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.1990

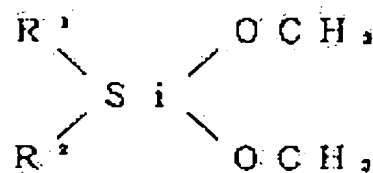
(72)Inventor : SHINOZAKI TETSUNORI  
KAWAKITA KAZUMITSU  
KIOKA MAMORU

## (54) PRODUCTION OF POLYPROPYLENE, POLYPROPYLENE, POLYPROPYLENE COMPOSITION AND USE THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title polymer having high crystallinity, rigidity and heat resistance and excellent transparency and high-cycle moldability by polymerizing propylene by using a catalyst prepared by preliminarily polymerizing a specific monomer in the presence of a specific solid Ti component and an organometallic component, an organometallic catalyst and a Si compound.

**CONSTITUTION:** Propylene is polymerized in a ratio of 3,000-1,000,000g based on 1g solid Ti catalyst component in the presence of an olefin polymerizing catalyst consisting of (A) a preliminarily polymerized catalyst obtained by previously polymerizing 0.1-1,000g based on 1g solid Ti catalyst component of a reactive monomer such as 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, styrene or vinylcyclohexane by using the solid Ti catalytic component containing Mg, Ti, halogen and an electron donor as essential components and an organometallic catalytic component, (B) an organometallic catalytic component and (C) an Si compound shown by the formula (R1 and R2 are cyclopentyl or cyclopentadienyl) to give the objective polymer having  $\geq 60\%$  crystallinity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-202505

⑬ Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月23日

C 08 F 10/06

MFG

9053-4J

C 08 L 23/10

LCD

7107-4J

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全21頁)

⑮ 発明の名称 ポリプロピレンの製造方法、ポリプロピレン、ポリプロピレン組成物、およびそれらの用途

⑯ 特 願 平2-339430

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者 篠 崎 哲 徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 河 北 一 光 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑳ 発 明 者 木 岡 護 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉑ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

ポリプロピレンの製造方法、ポリプロピレン、ポリプロピレン組成物、およびそれらの用途

2. 特許請求の範囲

- (1) [I] [A] マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分と、

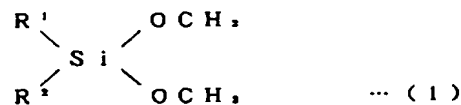
[B] 有機金属触媒成分とを用い、下記a群から選ばれる少なくとも1種の反応性モノマーを、該固体状チタン触媒成分[A] 1g当たり0.1~1000g、予備重合してなる予備重合触媒と、

a群: 3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、

ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類

[II] 有機金属触媒成分[B]と、

[III] 下記式(1)



(ただし、式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基あるいは3級炭化水素基を示す。)で示されるケイ素化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下、

プロピレンを該予備重合触媒中の[A]固体状チタン触媒成分1g当たり3000~1000000g重合することにより、結晶化度60%以上のポリプロピレンを製造するポリプロピレンの製造方法。

(2) [I] [A] マグネシウム、チタン、ハロゲン  
および電子供与体を必須成分として含有する  
固体状チタン触媒成分と、

[B] 有機金属触媒成分とを用い、下記  
a 群から選ばれる少なくとも1種の反応性  
モノマーを、該固体状チタン触媒成分 [A]  
1 g 当たり 0.1 ~ 1000 g、予備重合  
してなる予備重合触媒と、

a 群: 3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテ  
ン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、  
4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、  
4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、  
3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリ  
ルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、  
ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリル  
ベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロ  
ペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリア  
ルキルシラン類

[II] 有機金属触媒成分 [B] と、

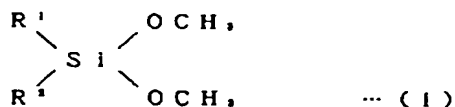
[III] 下記式 (I)

1 g 当たり 0.1 ~ 1000 g、予備重合  
してなる予備重合触媒と、

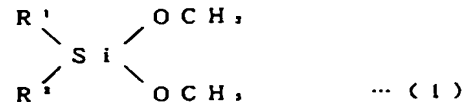
a 群: 3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテ  
ン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、  
4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、  
4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、  
3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリ  
ルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、  
ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリル  
ベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロ  
ペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリア  
ルキルシラン類

[II] 有機金属触媒成分 [B] と、

[III] 下記式 (I)



(ただし、式 (I) 中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞ  
れ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチ  
ル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニ



(ただし、式 (I) 中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞ  
れ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチ  
ル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニ  
ル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペン  
タジエニル基あるいは3級炭化水素基を示す。)   
で示されるケイ素化合物とからなるオレフィン重  
合用触媒の存在下、

プロピレンを該予備重合触媒中の [A] 固体状  
チタン触媒成分 1 g 当たり 3000 ~ 1000000 g  
重合することにより製造されうる結晶化度 60 %  
以上のポリプロピレン。

(3) [I] [A] マグネシウム、チタン、ハロゲン  
および電子供与体を必須成分として含有する  
固体状チタン触媒成分と、

[B] 有機金属触媒成分とを用い、下記  
a 群から選ばれる少なくとも1種の反応性  
モノマーを、該固体状チタン触媒成分 [A]

ル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペン  
タジエニル基あるいは3級炭化水素基を示す。)   
で示されるケイ素化合物とからなるオレフィン重  
合用触媒の存在下、

プロピレンを該予備重合触媒中の [A] 固体状  
チタン触媒成分 1 g 当たり 3000 ~ 1000000 g  
重合することにより製造されうる結晶化度 60 %  
以上のポリプロピレンと、

該ポリプロピレン 100 重量部に対して、

0.001 ~ 10 重量部の核剤とからなるポリプ  
ロピレン組成物。

(4) 請求項第2項に記載のポリプロピレンまたは請  
求項第3項に記載のポリプロピレン組成物からな  
ることを特徴とする延伸フィルム。

(5) 請求項第2項に記載のポリプロピレンまたは請  
求項第3項に記載のポリプロピレン組成物からな  
ることを特徴とする射出成形体。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、ポリプロピレンの製造方法、該製造

方法により得られうるポリプロピレン、該製造方法により得られうるポリプロピレンと核剤との組成物、およびそれらの用途に関する。

#### 発明の技術的背景

結晶性ポリプロピレン等の結晶性ポリオレフィン、周期律表のⅣ～Ⅵ族の遷移金属化合物と、Ⅰ～Ⅲ族の金属の有機金属化合物とからなる、いわゆるチーグラ・ナック触媒によってオレフィンを重合することによって得られることはよく知られており、重合活性が高く、かつ高立体規則性のポリオレフィンを得る方法が追求されてきた。

なかでも、高立体規則性を維持しつつ、著しく高い重合活性を示すものとして、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子供与体を含むチタン含有固体触媒成分を用い、これと有機アルミニウム化合物および電子供与体を組み合わせた触媒によってオレフィンを重合し、ポリオレフィンを製造する方法が近年、精力的に検討されている（たとえば特開昭61-209207号公報、特開昭62-104810号公報、特開昭62-104811号公報、特開昭62-

104812号公報、特開昭62-104813号公報、特開平1-311106号公報、特開平1-318011号公報、特開平2-166104号公報等）。

また、本出願人もこの分野において既に数多くの提案を行なっている（たとえば特開昭50-108385号公報、特開昭50-126590号公報、特開昭51-20297号公報、特開昭51-28189号公報、特開昭51-64586号公報、特開昭51-92885号公報、特開昭51-136625号公報、特開昭52-87489号公報、特開昭52-100596号公報、特開昭52-147688号公報、特開昭52-104593号公報、特開昭53-2580号公報、特開昭53-40093号公報、特開昭53-40094号公報、特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭55-152710号公報、特開昭56-811号公報、特開昭56-11908号公報、特開昭56-18606号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-138705号公報、特開昭58-138706号公報、特開昭58-138707号公報、特開昭58-138708号公報、特開昭58-138709号公報、特開昭58-138710号公報、特開昭58-138715号公報、特開昭58-138720号公報、

特開昭58-138721号公報、特開昭58-215408号公報、特開昭59-47210号公報、特開昭59-117508号公報、特開昭59-117509号公報、特開昭59-207904号公報、特開昭59-206410号公報、特開昭59-206408号公報、特開昭59-206407号公報、特開昭61-69815号公報、特開昭61-69821号公報、特開昭61-69822号公報、特開昭61-69823号公報、特開昭63-22806号公報、特開昭63-95208号公報、特開昭63-199702号公報、特開昭63-199703号公報、特開昭63-202603号公報、特開昭63-202604号公報、特開昭63-223008号公報、特開昭63-223009号公報、特開昭63-264609号公報、特開昭64-87610号公報、特開昭64-156305号公報、特開平2-77407号公報、特開平2-84404号公報、特開平2-229807号公報、特開平2-229806号公報、特開平2-229805号公報等である）。

高結晶性ポリプロピレンは、剛性が高く、一般に高い熱変形温度、融点、結晶化温度を有するため、優れた耐熱性を示し、結晶化速度が速く、高い透明性を有する等の優れた性質を示す。そのため、より高い剛性、耐熱性、高遠成形性、透明性

を要求される例えば容器やフィルムなどの種々の用途に好適に用いられる。また、これまでの用途に対してもタルク等のフィラーの添加量を減らすことによる製品の密度の低減化や、製品の薄肉化に図ることができる等の利点を有する。

このような多くの利点を有する高結晶性ポリプロピレンを製造する方法として、前記触媒で得られるポリプロピレンに核剤を添加する等の種々の手法が存在するが、従来のポリプロピレンでは、NMR測定によるアイソタクチックペンタッド値が90～97%程度であり、剛性、耐熱性等の向上には限界があった。

本発明者らは、上記のような従来技術に鑑み、さらに剛性、耐熱性等の優れた高結晶性ポリプロピレンを得るべく、鋭意検討したところ、プロピレンの重合時に、特殊なケイ系化合物を電子供与体として使用することにより、本目的が達成されることを見いだして本発明を完成するに至った。

#### 発明の目的

本発明は、結晶化度が高く、しかも高立体規則

性を有し、剛性、耐熱性、透明性等に優れ、高速成形が可能なポリプロピレンの製造方法、該製造方法により得られうるポリプロピレン、該製造方法により得られうるポリプロピレンと核剤との組成物、およびそれらの用途を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係るポリプロピレンの製造方法は、

〔Ⅰ〕〔A〕マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分と、

〔B〕有機金属触媒成分とを用い、下記 a 群から選ばれる少なくとも 1 種の反応性モノマーを、該固体状チタン触媒成分〔A〕1 g 当たり 0.1 ~ 1000 g、予備重合してなる予備重合触媒と、

a 群：3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、

重合することにより、結晶化度 60% 以上のポリプロピレンを製造することを特徴としている。

本発明に係るポリプロピレンは、上記の製造方法から製造されうることを特徴としている。

本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記ポリプロピレンと核剤とからなることを特徴としている。

本発明に係る延伸フィルムは、上記ポリプロピレンまたは上記ポリプロピレン組成物からなることを特徴としている。

また本発明に係る射出成形体は、上記ポリプロピレンまたは上記ポリプロピレン組成物からなることを特徴としている。

#### 発明の具体的説明

以下本発明に係るポリプロピレンの製造方法、ポリプロピレン、ポリプロピレン組成物、およびそれらの用途について具体的に説明する。

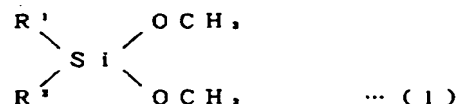
本発明に係るポリプロピレンの製造方法においては、

〔Ⅰ〕〔A〕固体状チタン触媒成分と、

3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサノール、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルトリアルキルシラン類

〔Ⅱ〕有機金属触媒成分〔B〕と、

〔Ⅲ〕下記式 (1)



(ただし、式 (1) 中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基あるいは 3 級炭化水素基を示す。) で示されるケイ素化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下、

プロピレンを該予備重合触媒中の〔A〕固体状チタン触媒成分 1 g 当たり 3000 ~ 1000000 g

〔B〕有機金属触媒成分とを用い、反応性モノマーを予備重合してなる予備重合触媒と、

〔Ⅱ〕有機金属触媒成分〔B〕と、

〔Ⅲ〕ケイ素化合物とからなるオレフィン重合用触媒を用いてプロピレンの重合を行なう。

第 1 図に本発明で使用する触媒の調製方法のフローチャートの例を示す。

このような〔A〕固体状チタン触媒成分は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体を接触させることにより調製される。

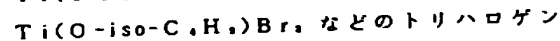
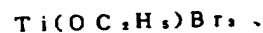
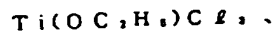
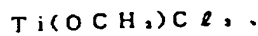
〔A〕固体状チタン触媒成分の調製に用いられるチタン化合物としては、具体的には、たとえば、次式で示される 4 価のチタン化合物を挙げることができる。



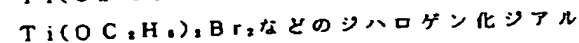
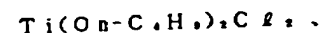
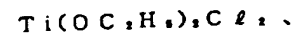
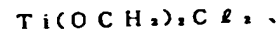
R は炭化水素基、X はハロゲン原子、 $0 \leq g \leq 4$  このような化合物として、具体的には、

$\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{TiI}_4$  などのテトラハ

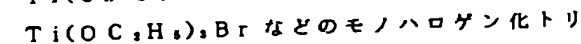
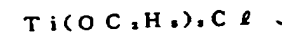
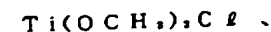
ロゲン化チタン、



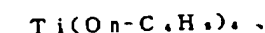
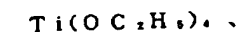
化アルコキシチタン、



コキシチタン、

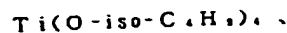


アルコキシチタン、



ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウム、ブチルエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ブチルマグネシウムハイドライドなどを挙げることができる。これらマグネシウム化合物は、単独で用いることもできるし、後述する有機金属化合物と錯化合物を形成していてもよい。また、これらマグネシウム化合物は、液体であってもよく、固体であってもよい。

還元性を有しないマグネシウム化合物の具体的な例としては、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、弗化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアル



$\text{Ti}(\text{O-2-エチルヘキシル})_4$  などのテトラアルコキシチタンなどを例示することができる。

これらの中ではハロゲン含有チタン化合物、特にテトラハロゲン化チタンが好ましく、さらに好ましくは四塩化チタンが用いられる。これらチタン化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。さらにこれらのチタン化合物は、炭化水素化合物あるいはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

本発明において、[A] 固体状チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げるができる。

ここで還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえばマグネシウム-炭素結合あるいはマグネシウム-水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。このような還元性を有するマグネシウム化合物の具体的な例としては、

コキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩などを例示することができる。

これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元性を有しないマグネシウム化合物を、還元性を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば、還元性を有するマグネシウム化合物を、ハロゲン、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、ケト

ン、アルデヒド、アルコールなどの化合物と接触させればよい。

なお、本発明において、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の外に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、上記の化合物を2種以上組み合わせた混合物であってもよい。

本発明においては、これらの中でも、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物であり、これらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましく用いられる。

本発明で用いられる〔A〕固体状チタン触媒成分は、上記のようなマグネシウム化合物と、前述したようなチタン化合物および電子供与体を接触させることにより形成される。

〔A〕固体状チタン触媒成分の調製の際に用い

られる電子供与体としては、具体的には下記のような化合物が挙げられる。

メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミンなどのアミン類；

ピロール、メチルピロール、ジメチルピロールなどのピロール類；

ピロリン；ピロリジン；インドール；ビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ジメチルビリジン、エチルメチルビリジン、トリメチルビリジン、フェニルビリジン、ベンジルビリジン、塩化ビリジンなどのビリジン類；

ビペリジン類、キノリン類、イソキノリン類、などの含窒素環状化合物；

テトラヒドロフラン、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ピノールフラン、メチルフラン、ジメチルフラン、ジフェニルフラン、ベンゾフラン、クマラン、フタラン、テトラヒドロピラン、ピラ

ン、ジテドロピランなどの環状含酸素化合物；

メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1～18のアルコール類；

フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6～20のフェノール類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセチルアセトン、ベンゾキノンなどの炭素数3～15のケトン類；

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアル

デヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2～15のアルデヒド類；

ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリノ、フタリド、炭酸エチルなどの



炭素数2～30の有機酸エステル；

アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2～15の酸ハライド類；

メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテルエポキシ-p-メタンなどの炭素数2～20のエーテル類；

2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシルメチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス-メトキシメチル-ビスシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、ジフェニルジメトキシシ

ラン、イソプロピル-1-ブチルジメトキシシラン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサ、2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシシクロヘキサなどのジエーテル類；

酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類；

アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類；

無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などが用いられる。

また電子供与体として、後述するような一般式(1)で示される〔Ⅲ〕ケイ素化合物を用いることもできる。

また上記のようなチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体を接触させる際に、下記のような担体化合物を用い、担体担持型の〔A〕固体状チタン触媒成分を調製することもできる。

このような担体化合物としては、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $ZnO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $BaO$ 、 $ThO$ およびステレンー

ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂や $MgCl_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(OEt)_2$ 、ステアリン酸マグネシウムなどを挙げることができる。これら担体化合物の中でも、好ましくは $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $ZnO_2$ などを挙げることができる。

〔A〕固体状チタン触媒成分は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体を接触させることにより製造することができる。〔A〕固体状チタン触媒成分を製造するには、チタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体から高活性チタン触媒成分を調製する公知の方法を採用することができる。なお、上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

これら〔A〕固体状チタン触媒成分の製造方法を数例挙げて以下に簡単に述べる。

(1) マグネシウム化合物と、電子供与体とチタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応においては、反応を行う前および/また

は反応中に各成分を電子供与体、有機アルミニウム化合物、ハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

(2) 還元性を有しない液状状態のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(3) (1)あるいは(2)で得られた反応生成物にチタン化合物を、さらに反応させる方法。

(4) (1)あるいは(2)で得られる反応生成物に電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(5) マグネシウム化合物と電子供与体とチタン化合物とを接触させて固体状チタン複合体を得る過程で粉碎工程を有する方法。なお、粉碎後、反応助剤で予備処理してもよい。反応助剤としては、有機アルミニウム化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合物などがあげられる。また該反応後、ハロゲン、ハロゲン化合物、芳香族炭化水素などで処理することもできる。

(6) 前記(1)~(4)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素などで処理する方法。

(7) 金属酸化物、有機マグネシウム化合物およびハロゲン含有化合物との接触反応物を電子供与体、チタン化合物と接触させる方法。

(8) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を電子供与体とチタン化合物および必要に応じてハロゲン含有化合物とを接触させる方法。

(9) マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液とチタン化合物、電子供与体および必要に応じてハロゲン含有ケイ素化合物などとを反応させる方法。

(10) 還元性を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物とを反応させ、固体状のマグネシウム・アルミニウム複合体を析出させ、次いで電子供与体およびチタン化合物を反応させる方法。

0であることが望ましい。

本発明に係るポリプロピレンの製造方法においては、プロピレンの重合に先立って、上記[A]固体状チタン触媒成分と下記[B]有機金属触媒成分とを用い、反応性モノマーの予備重合を行ない、[I]予備重合触媒の製造を行なう。

[B]有機金属触媒成分としては、周期律表第I族~第IV族金属の有機金属化合物が用いられ、具体的には、下記のような化合物が用いられる。



(式中、 $R^1$ および $R^2$ は炭素原子を通常1~15個、好ましくは1~4個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 $X$ はハロゲン原子を表わし、 $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $m + n + p + q = 3$ である)で表わされる有機アルミニウム化合物。



(式中、 $M^1$ はLi、Na、Kであり、 $R^1$ は前記と同じ)で表わされる第I族金属とアルミニウ

(11)(5)~(10)で得られた反応生成物にさらにチタン化合物を反応させる方法。

(12)(5)~(10)で得られた反応生成物にさらにチタン化合物、電子供与体を反応させる方法。

[A]固体状チタン触媒成分を調製する際に用いられる上記各成分の使用量は、調製方法によって異なり一概に規定できないが、たとえばマグネシウム化合物1モル当り、電子供与体は0.01~5モル、好ましくは0.1~1モルの量で用いられ、チタン化合物は0.01~1000モル、好ましくは0.1~200モルの量で用いられる。

このようにして得られる[A]固体状チタン触媒成分は、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有している。

この[A]固体状チタン触媒成分において、ハロゲン/チタン(原子比)は約2~200、好ましくは約4~100であり、前記電子供与体/チタン(モル比)は約0.01~100、好ましくは約0.2~10であり、マグネシウム/チタン(原子比)は約1~100、好ましくは約2~5

ムとの錯アルキル化物。

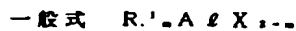


(式中、 $R^1$ および $R^2$ は上記と同様である。 $M^2$ はMg、ZnまたはCdである)で表わされる第II族または第III族のジアルキル化合物。

前記の(1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物を例示できる。



(式中、 $R^1$ および $R^2$ は前記と同じ。 $m$ は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である)。



(式中、 $R^1$ は前記と同じ。 $X$ はハロゲン、 $m$ は好ましくは $0 < m < 3$ である)。



(式中、 $R^1$ は前記と同じ。 $m$ は好ましくは $2 \leq m < 3$ である)。



(式中、 $R^1$ および $R^2$ は前記と同じ。 $X$ はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m + n + q = 3$ である)で表わされる化合物など

を挙げることができる。

(1) に属するアルミニウム化合物としては、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド、 $R^1_2Al(OR^2)_2$  などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウム

セスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げることができる。

また(1) に類似する化合物としては、酸素原子や窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合

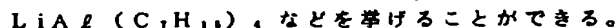
した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物としては、例えば、



などの他に、

メチルアルミノオキサンなどのアルミノオキサン類を挙げることができる。

前記(2) に属する化合物としては、



これらの中では有機アルミニウム化合物が好ましく用いられ、特にハロゲン含有アルキルアルミニウムを用いることが好ましい。

[1] 予備重合触媒の製造に用いられる反応性モノマーとしては、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エ

チル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘブタン、アリルトリアルキルシラン類等のモノマーが挙げられ、好ましくは3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、アリルトリメチルシラン、ジメチルスチレン等が挙げられ、特に好ましくは3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキサン、アリルトリメチルシランが挙げられる。

予備重合では、プロピレンの本重合における系内の触媒濃度よりもかなり高濃度の触媒を用いることができる。

予備重合における[A]固体状チタン触媒成分の濃度は、後述する不活性炭化水素媒体1g当り、チタン原子換算で、通常約0.01~200ミリモル、好ましくは約0.05~100ミリモルの範囲とすることが望ましい。

〔B〕有機金属触媒成分の量は、〔A〕固体状チタン触媒成分1g当り0.1~1000g、好ましくは0.3~500gの重合体が生成するような量であればよく、〔A〕固体状チタン触媒成分中のチタン原子1モル当り、通常約0.1~100ミリモル、好ましくは約0.5~50ミリモルの範囲とすることが望ましい。

また予備重合を行う際には、〔A〕固体状チタン触媒成分、〔B〕有機金属触媒成分の他に〔C〕電子供与体を用いてもよい。この〔C〕電子供与体として、具体的には、先に〔A〕固体状チタン触媒成分を製造する際に用いた電子供与体に加えて、下記のような一般式〔Ia〕で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



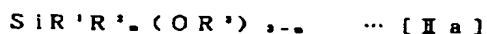
〔式中、RおよびR'は炭化水素基であり、0 < n < 4である〕

上記のような一般式〔Ia〕で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメ

チルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラ

ン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシシロキサンなどが用いられる。

さらに電子供与体(a)として、下記のような一般式〔IIa〕で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



〔式中、R<sup>1</sup>はシクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基であり、R<sup>2</sup>はア

ルキル基、シクロペンチル基およびアルキル基を有するシクロペンチル基からなる群より選ばれる基であり、R<sup>3</sup>は炭化水素基であり、mは0 ≤ m ≤ 2である。〕

上記式〔IIa〕において、R<sup>1</sup>はシクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基であり、R<sup>1</sup>としては、シクロペンチル基以外に、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を挙げることができる。

また、式〔IIa〕において、R<sup>2</sup>はアルキル基、シクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基のいずれかの基であり、R<sup>2</sup>としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基、またはR<sup>1</sup>として例示したシクロペンチル基およびアルキル基を有するシクロペンチル基を同様に挙げることができる。

また、式〔IIa〕において、R<sup>3</sup>は炭化水素基

であり、 $R^1$  としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基を挙げることができる。

このような有機ケイ素化合物として、具体的には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；

ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類；

トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロ

ペンチルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類などを挙げるができる。

また、この[C]電子供与体は、[A]固体状チタン触媒成分中のチタン原子1モル当り0.1～50モル、好ましくは0.5～30モル、さらに好ましくは1～10モルの量で用いられる。

予備重合は、不活性化炭化水素媒体に上記反応性モノマーおよび上記触媒成分を加え、温和な条件下で行なうことが好ましい。

この際用いられる不活性化炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；

ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；

エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの接触物などを挙げるができる。これらの不活性化炭化水素媒

体のうちでは、とくに脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

予備重合の反応温度は、生成する予備重合体は実質的に不活性化炭化水素媒体中に溶解しないような温度であればよく、通常約 $-20 \sim +10^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $-20 \sim +8^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim +4^\circ\text{C}$ の範囲にあることが望ましい。

なお、予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。このような分子量調節剤は、 $135^\circ\text{C}$ のデカリン中で測定した予備重合により得られる重合体の極限粘度 $[\eta]$ が、約 $0.2 \text{ dl/g}$ 以上、好ましくは約 $0.5 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ となるような量で用いることが望ましい。

予備重合は、上記のような[A]固体状チタン触媒成分1g当り約 $0.1 \sim 1000 \text{ g}$ 、好ましくは約 $0.3 \sim 500 \text{ g}$ の重合体が生成するように行なうことが望ましい。予備重合量をあまり多くすると、本重合におけるポリプロピレンの生成効率が低下することがあり、得られるポリプロピレンからフィルムなどを成形した場合に、フィッ

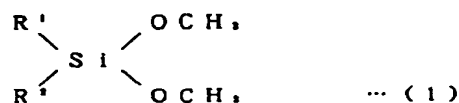
シュアイが発生し易くなることがある。

予備重合は回分式あるいは連続式で行なうことができる。

このような[I]予備重合触媒を用いてプロピレンの重合を行なうと、高結晶性のポリプロピレンが得られる。

本発明に係るポリプロピレンの製造方法においては、上記[I]予備重合触媒と、[II]有機金属触媒成分と、[III]ケイ素化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下において、プロピレンの重合を行なう。[II]有機金属触媒成分としては、前述した[I]予備重合触媒の調製に用いた[B]有機金属触媒成分と同様のものを使用することができる。

本発明に係るポリプロピレンの製造方法において用いる[III]ケイ素化合物は、下記式(1)で示される。



ただし、式(1)中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンテニル基、置換シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基あるいは3級炭化水素基を示す。

置換シクロペンチル基としてはアルキル基を有するシクロペンチル基を挙げることができ、具体的には2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2-n-ブチルシクロペンチル、2,3-ジメチルシクロペンチル基、2,4-ジメチルシクロペンチル基、2,5-ジメチルシクロペンチル基、2,3-ジエチルシクロペンチル基、2,3,4-トリメチルシクロペンチル基、2,3,5-トリメチルシクロペンチル基、2,3,4-トリエチルシクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、テトラエチルシクロペンチル基などを例示することができる。

置換シクロペンテニル基としてはアルキル基を有するシクロペンテニル基を挙げることができ、具体的には2-メチルシクロペンテニル基、3-メチ

ルシクロペンテニル基、2-エチルシクロペンテニル基、2-n-ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンテニル基、2,4-ジメチルシクロペンテニル基、2,5-ジメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンテニル基、テトラメチルシクロペンテニル基、テトラエチルシクロペンテニル基などを例示することができる。

置換シクロペンタジエニル基としてはアルキル基を有するシクロペンタジエニル基を挙げることができ、具体的には2-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、2-n-ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,5-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,3-ジエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンタ

ジエニル基、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル基などを例示することができる。

また3級炭化水素基としては、t-ブチル基、t-アミル基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルベンジル基、アドマンチル基などを例示することができる。

このような前記式(1)で表されるケイ素化合物のさらに具体的な例としては、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジt-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンチ

ル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-n-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロ

ペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-*n*-ブチルシクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、

なお、プロピレンの本重合を行なう際に、プロピレンに加えて、少量のプロピレン以外の他の $\alpha$ -オレフィンあるいはジエン化合物を重合系内に共存させることもできる。

このようなプロピレン以外の他の $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン等の炭素数3~8のオレフィンが挙げられる。

ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-

ル)ジメトキシシラン、ジ-*t*-アミル-ジメトキシシラン、ジ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルベンジル)ジメトキシシラン、ジ(アドマンチル)ジメトキシシラン、アドマンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-*t*-ブチルジメトキシシランを挙げることができる。

上記ケイ素化合物の中でも、好ましくはジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ-*t*-アミルジメトキシシラン、特に好ましくはジシクロペンチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシランを用いることが望ましい。

上記のような〔Ⅲ〕ケイ素化合物と、前記した〔Ⅰ〕予備重合触媒と、〔Ⅱ〕有機金属触媒成分とからなるオレフィン重合用触媒を用いてプロピレンの本重合を行なうことにより、従来の触媒系では得ることができなかった、高い結晶化度を有するポリプロピレンが得られる。

ウンデカジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、イソブレン、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネンおよびジシクロペンタジエンなどの炭素数4~20のジエン化合物を挙げることができる。

プロピレンの本重合は、通常、気相あるいは液相で行なわれる。

重合がスラリー重合または溶解重合の反応形態を採る場合、反応溶媒として、上述の不活性炭化水素を用いることができる。

重合系内においては、前記〔Ⅰ〕予備重合触媒は、重合容積1ℓ当り〔Ⅰ〕予備重合触媒中のチタン原子に換算して、通常は約0.001~50ミリモル、好ましくは約0.01~10ミリモルの量で用いられる。また、〔Ⅱ〕有機金属触媒成分は、重合系中のチタン原子1モルに対し、〔Ⅱ〕有機金属触媒成分に含まれる金属原子が、通常約1~2000モル、好ましくは約2~500モルとなるような量で用いられる。さらに〔Ⅲ〕ケイ素化合物は、〔Ⅱ〕有機金属触媒成分中の金属原子1モル当り

〔Ⅲ〕ケイ素化合物中のケイ素原子換算で、通常約 0.001～10 モル、好ましくは約 0.01～5 モルとなるような量で用いられる。

本重合時に、水素を用いれば、得られるポリプロピレンの分子量を調節することができ、メルトフローレイトの大きいポリプロピレンが得られる。この場合においても、本発明においては得られるポリプロピレンの結晶化度や立体規則性指数が低下したりすることがなく、また触媒活性が低下することもない。

本発明において、プロピレンの重合温度は、通常、約 -50～200℃、好ましくは約 20～100℃であり、圧力は、通常、常圧～100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは約 2～50 kg/cm<sup>2</sup>に設定される。重合は回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行なうことができる。さらに重合を、反応条件を変えて 2 段以上に分けて行なうこともできる。

本発明では、固体触媒成分単位量当りの、立体規則性を有するポリプロピレンの収率が高いので、ポリプロピレン中の触媒残渣、特にハロゲン含量

を相対的に低減させることができる。したがって、ポリプロピレン中の触媒を除去する操作を省略できるとともに、得られたポリプロピレンを用いて成形体を成形する際に、金型の発錆を有効に防止することができる。

また本発明によれば、得られるポリプロピレン中のアモルファス成分が極めて少なく、したがって炭化水素可溶成分が少なく、このポリプロピレンから成形したフィルムは、その表面粘着性が低い。

上記したような製法によって得られるポリプロピレンの、結晶化度は、60%以上であり、好ましくは 65%以上であり、さらに好ましくは 70%以上であり、特に好ましくは 72%以上である。

結晶化度は、ポリマーを 180℃の加圧成形機にて厚さ 1 ミリメートルの角板に成形した後、直ちに水冷して得たプレスシートを用い、理学電機御製ロータフレックス RU300 測定装置を用いて測定することにより決定される（出力 50KV、250mA）。この際の測定法としては、透過法を用

い、またサンプルを回転させながら測定を行う。

本発明に係るポリプロピレンは上記の製法によって得られうることを特徴としている。

本発明に係るポリプロピレンの 135℃のデカリン中で測定される極限粘度  $[\eta]$  は 30～0.001 dl/g であり、好ましくは 10～0.01 dl/g であり、特に好ましくは 5～0.05 dl/g である。

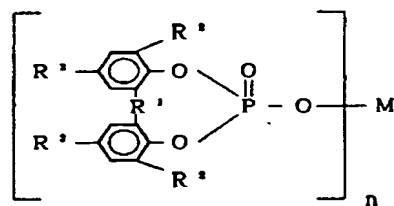
また本発明にかかるポリプロピレンの NMR 測定で決定されるアイソタクチックペンタッド値は 97%以上であり、好ましくは 98%以上であり、特に好ましくは 98.5%以上である。

また本発明に係るポリプロピレンの沸騰ヘプタン抽出残渣で示されるアイソタクチックインデックス (I I) は、90%以上であり、好ましくは 95%以上であり、特に好ましくは 98%以上である。

本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記ポリプロピレンと核剤とからなる。核剤の添加によって、結晶粒子の微細化が図れるとともに、結晶化速度の向上し、高速成形が可能になる。

上記核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。

中でも、好ましい核剤としては、下記に挙げる核剤を例示することができる。



（ただし、上記式において、 $R^1$ は酸素、硫黄、もしくは炭素数 1～10 の炭化水素基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ は水素もしくは炭素数 1～10 の炭化水素基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ は同種であっても異種であってもよく、 $R^2$ 同士、 $R^3$ 同士または  $R^2$ と  $R^3$ が結合して環状となってもよく、 $M$ は、1～3 価の金属原子であり、 $n$ は 1～3 の整数である。）

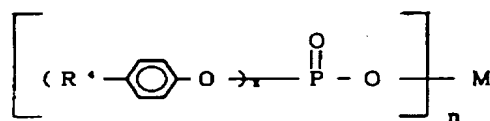
具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチ



ルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス-[2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、カルシウム-ビス-[2,2'-チオビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、カルシウム-ビス-[2,2'-チオビス-(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス-[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス-(4-*t*-オクチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,

2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス-(2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス-[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス-[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル) フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-*m*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル) フォスフェ

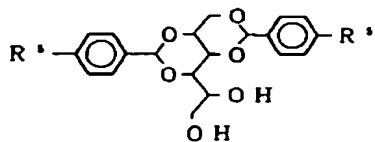
ート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル) フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル) フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート、カルシウム-ビス-[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、マグネシウム-ビス-[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート]、アルミニウム-トリス-[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびアルミニウム-トリス-[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート] およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。



(ただし、上記式において、R'は水素もしくは炭素数1～10の炭化水素基であり、Mは、1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-ビス-(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス-(4-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス-(4-エチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス-(4-*i*-プロピルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス-(4-*t*-オクチルフェニル)フォスフェート、カリウム-ビス-(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス-(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、マグネシウム-ビス-(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-ビス-(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、アルミニウム-ビス-(4-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートおよびこれらの2種以上の混合物を例示

することができる。特にナトリウム-ビス-(4-*t*-ブチルフェニル) フォスフェートが好ましい。



(ただし、上式において、R<sup>\*</sup>は水素もしくは炭素数1～10の炭化水素基である。)

具体的には、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-プロピルベンジリ

デン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*i*-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*n*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*s*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-*t*-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(2',4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの2個以上の混合物を例示でき、特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、

1,3,2,4-ジ(*p*-メチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(*p*-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびそれらの2種以上の混合物が好ましい。

その他の核剤としては、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩を例示でき、具体的には、安息香酸アルミニウム塩、*p*-*t*-ブチル安息香酸アルミニウム塩やアジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウム等を挙げられる。

また、後述するタルクのような無機化合物も例示することもできる。

本発明に係るポリプロピレン組成物において、上記核剤は前記ポリプロピレン100重量部に対して、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部、特に好ましくは0.1～3重量部の割合で添加されることが望ましい。

核剤を上記の量で本発明に係るポリプロピレン

に添加することにより、本発明のポリプロピレンが本来有する優れた特性を損なわれることなく、しかも結晶粒子が微細で結晶化度が向上したポリプロピレン組成物が得られる。

また本発明のポリプロピレン組成物には、上記ポリプロピレンおよび核剤の他に、衝撃強度を向上させるためのゴム成分を配合したり、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを配合することができ、その配合割合は適宜量である。たとえば、任意成分として配合される安定剤として具体的には、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、*β*-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネートなどのフェノール系酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなど

の脂肪酸金属塩、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらは単独で配合してもよいが、組み合わせて配合してもよく、たとえば、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸アルシウムおよびグリセリンモノステアレートとの組合せ等を例示することができる。

本発明では特に、フェノール系酸化防止剤および多価アルコールの脂肪酸エステルとを組み合わせて用いることが好ましく、該多価アルコールの脂肪酸エステルは3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪酸エステルであることが好ましい。このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、具体的には、グリセリンモノステアレート、

グリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート等のグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールジラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等のペンタエリスリトールの脂肪酸エステルが用いられる。このようなフェノール系酸化防止剤は、ポリプロピレン組成物100重量部に対して0~10重量部好ましくは0~5重量部さらに好ましくは0~2重量部の量で用いられ、また多価アルコールの脂肪酸エステルはポリプロピレン組成物100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0~5重量部の量で用いられる。

また本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、ポリプロピレン組成物にシリカ、ケイ素土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、

水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等の充填剤を配合してもよい。

上記したような、本発明に係るポリプロピレンならびにポリプロピレン組成物は、高い結晶化度を有する。このようなポリプロピレンあるいはポリプロピレン組成物から得られる成形体は、剛性が高く、一般に高い熱変形温度、融点、結晶化温度を有するため、優れた耐熱性を示し、かつ高い透明性を有する等の優れた性質を示す。そのため、より高い剛性、耐熱性、高速成形性、透明性を要求される例えば容器やフィルムなどの種々の用途に好適に用いられる。また、これまでの用途に対

してもタルク等のフィラーの添加量を減らすことによる製品の密度の低減化や、製品の薄肉化に図ることができる等の利点を有する。

本発明の高結晶性ポリプロピレンあるいはその組成物は、従来ポリプロピレンが用いらてきた分野で特に制限されることなく用いられるが、特に射出成形体あるいは延伸フィルムとしての用途に好適である。

本発明の高結晶性ポリプロピレンあるいはその組成物を用いて得られる射出成形体は、表面硬度、耐磨耗性、表面光沢、高温での安定性もよく、自動車用部品、家電製品のハウジング、容器等幅広く用いられる。

また本発明の高結晶性ポリプロピレンあるいはその組成物を用いて得られるフィルムは、透明性、機械的強度、耐熱性、バリヤ特性、耐薬品性、耐磨耗性などに優れており、腰が強く機械製袋性がよいなどの特性を有する。加工法によって、インフレーションフィルム、Tダイフィルム、延伸フィルムなどに分類される。

## 発明の効果

以上、説明してきたように本発明によれば高結晶性、高剛性、高耐熱性を有し、透明性、高成形性に優れたポリプロピレンを提供することが可能になる。そしてこのようなポリプロピレン、あるいはポリプロピレンと核剤との組成物を提供することによって、品質の優れた製品を製造することが可能になる。

## 【実施例】

以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

(固体状チタン触媒成分 (A) の調整)

無水塩化マグネシウム 95.2 g、デカン 442 ml および 2-エチルヘキシルアルコール 390.6 g を 130℃ で 2 時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸 21.3 g を添加し、さらに、130℃ にて 1 時間攪拌混合を行い、無水フタル酸をこの均一溶液に溶解させた。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、この均一溶液 75 ml を -20℃ に保持した四塩化チタン 200 ml 中に 1 時間にわたって全量滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を 4 時間かけて 110℃ に昇温し、110℃ に達したところでフタル酸ジイソブチル (DIBP) 5.22 g を添加し、これより 2 時間同温度にて攪拌下保持した。2 時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 275 ml の四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び 110℃ で 2 時間、加熱反応を行った。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110

℃ デカンおよびヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調整した固体状チタン触媒成分 (A) はデカンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥する。このようにして得られた固体状チタン触媒成分 (A) の組成はチタン 2.4 重量%、塩素 60 重量%、マグネシウム 20 重量% および DIBP 13.0 重量% であった。

## (予備重合触媒 [I] の調製)

2 l の耐圧オートクレーブに窒素雰囲気下 20℃ で精製ヘキサン 1 l、トリエチルアルミニウム 100 ミリモル、メチルトリメトキシシラン (TMMS) 100 ミリモルおよび上記固体状チタン触媒成分 [A] をチタン原子換算で 10 ミリモル加え攪拌混合した後、3-メチル-1ブテン (3MB-1) 115 g を添加し 20℃ を保持したまま 2 時間攪拌下予備重合反応を行なった。反応終了後、上澄液を除去し精製ヘキサンで 2 回洗浄を行ない、この後精製デカンで再懸濁して、触媒ビンに全量

移液して予備重合触媒 [I] を得た。この予備重合触媒 [I] 中のポリ (3MB-1) は固体状チタン触媒成分 (A) 1 g に対して 5.5 g の割合で生成していた。

## (重合)

17 l のオートクレーブに室温プロピレン雰囲気下でプロピレンを 4 kg 注入し、 $H_2$  4.5 l を添加し、60℃ に昇温した後トリエチルアルミニウム 5 ミリモル、ジシクロベンチルジメトキシシラン 5 ミリモル、[I] 予備重合触媒を Ti 原子に換算して 0.05 ミリモル添加し 70℃ にさらに昇温し、この温度で 40 分重合反応を行なった。反応終了後、直ちに少量のエタノールを系内に添加して触媒を分解し、未反応のプロピレンと水素をバージし白色粉末状重合体を得た。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は 1515 g であり、したがって活性は 30.300 g/ミリモル Ti であり沸騰ヘプタン抽出残率 (II) は 98.3%、MFR は 15.0 g/10 分、見かけの嵩比重は 0.47 g/ml であった。結晶化度は 70.9%、

DSCで測定した融点は165.1℃、結晶化温度は127.1℃であった。

(造粒、試験片の射出成形および物性評価)

上記の重合体100重量部に対しテトラキス(メチレン(1,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシナメート)メタン0.05重量部、トリス(ミクストモノ&ジノニルフェニルフォスファイト)0.05重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合し、該混合物を250℃にてスクリー口径20mmのサーモプラスチック社製押出造粒機を用いて造粒した。次いで該造粒物を200℃にて東芝製射出成形機を用い、JIS形の各種試験片を作成し、曲げ強度、曲げ弾性率、引張強度、ヤング率、熱変形温度の測定を行った。

結果を表1に示した。

#### 実施例2

(造粒、試験片の射出成形および物性評価)

実施例1で合成した高結晶性ポリプロピレンを用い、さらに核剤としてナトリウム-2,2'-メチレ

ン-ビス-(4,6-ジ-1-ブチルフェニル)フォスフェート(NA-11)を0.2重量部添加した以外は実施例1と同様にして造粒、試験片を作成し各種物性の評価を行なった。また、結晶化度、融点、結晶化温度の測定も行なった。

結果を表1に示した。

#### 実施例3

核剤としてナトリウム-2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-1-ブチルフェニル)フォスフェート0.3重量部、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール(MD)0.3重量部を用いた以外は実施例2と同様にして造粒、射出成形および各種測定を行なった。

#### 比較例1

(予備重合)

400mlの攪拌器付四ツ口ガラス製反応器に窒素雰囲気下精製ヘキサン150ml、トリエチルアルミニウム15ミリモル、DCPMS3ミリモルおよび[A]固体状チタン触媒成分をTi原子換算で1.5ミリモル添加した後、20℃で3.2

(重合)

DCPMSの代わりにシクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMMS)を0.5ミリモル、予備重合触媒[I]の代わりに[IV]、水を40ml用いた以外は実施例1と同様に重合を行なった。

得られたポリプロピレンの収量は2438g<sup>1)</sup>、活性は48.800g/ミリモルTi、IIは97.7%、MFR13.5g/10分、結晶化度は63.1%、融点は162.6℃、結晶化温度は117.0℃であった。

(造粒、試験片の射出成形および物性の測定)

実施例1と同様にして行なった。

結果を表1に示す。

#### 比較例2

(重合)

DCPMSの代わりにCMMSを0.5ミリモル用いた以外は実施例1と同様にして重合を行なった。

活性は20.600g/ミリモルTi、IIは97.0%、MFRは16.0g/10分、結晶化度は66.4%、融点163.5℃、結晶化温度126.6℃であった。

(造粒、試験片の射出成形および物性の測定)

実施例1と同様にして行なった。

結果を表1に示す。

#### 比較例3

(造粒、試験片の射出成形および物性の測定)

比較例2で得られたポリプロピレンを用いた以外は実施例2と同様にして行なった。

結果を表1に示した。

表 - 1

核 剤		結晶化℃ (%)	融 点 (℃)	結晶化温度 (℃)	曲げ強さ [Kg/cm]	曲げ弾性率 [Kg/cm]	引張強さ [Kg/cm]	ヤング率 [Kg/cm]	熱変形温度 (℃)	
実施例	1	—	70.9	165.1	127.1	710	22600	450	22600	142.6
	2	NA-11	71.0	166.0	128.9	730	23300	460	23700	144.6
	3	NA-11, MD	79.1	165.7	128.3	730	23100	460	23000	—
比較例	1	—	63.1	162.6	117.0	560	17200	420	20100	121.7
	2	—	66.4	163.5	126.6	640	19500	440	20500	135.6
	3	NA-11	67.6	163.3	127.2	640	19300	430	20400	137.9

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るポリプロピレンの製造方法における触媒調製方法の一例を示すフローチャートである。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社  
代 理 人 弁 理 士 鈴木 俊一郎

第 1 図

(A) 遷移金属触媒成分

マグネシウム化合物

チタン化合物

電子供与体

(B) 有機金属触媒成分

有機アルミニウム化合物

反応性モノマー

有機アルミニウム化合物

(C) 第 3 成分

[D] ケイ素化合物

予備重合触媒

プロピレン重合

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第3区分  
【発行日】平成11年(1999)4月27日

【公開番号】特開平4-202505  
【公開日】平成4年(1992)7月23日  
【年通号数】公開特許公報4-2026  
【出願番号】特願平2-339430  
【国際特許分類第6版】

C08F 10/06  
4/658 MFG  
C08L 23/10 LCD

【FI】

C08F 10/06  
4/658 MFG  
C08L 23/10 LCD

# 手続補正書

平成9年11月13日

特許庁長官 殿

## 補正の内容

(1) 明細書第75頁の表1を別紙の表1と差し替える。

### 1. 事件の表示

平成2年 特許第 339430号

### 2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 三井化学株式会社

(平成9年10月20日付で名称変更届(一括)提出済)

### 3. 代理人(郵便番号141)

住所 東京都品川区西五反田七丁目13番6号

五反田山崎ビル 6階

(電話03(3491)3161)

氏名 (8109) 弁護士 鈴木 俊一 氏

### 4. 補正対象書類名

明細書

### 5. 補正対象項目名

発明の詳細な説明

### 6. 補正の内容

別紙の通り



試 料		結晶化度 (%)	融 点 (°C)	結晶化温度 (°C)	衝撃強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	ヤング率 (kg/cm <sup>2</sup> )	熱変形温度 (°C)	
実測例	1	—	70.9	169.1	127.1	710	22600	450	21600	142.6
	2	NA-11	71.0	166.0	128.9	730	23300	460	21700	144.6
	3	NA-11. MD	79.1	165.7	128.3	730	23100	460	21000	—
比較例	1	—	63.1	162.6	117.0	560	17200	420	20100	121.7
	2	—	66.4	163.5	128.6	640	19500	440	20500	135.6
	3	NA-11	67.6	163.3	127.2	640	19300	430	20400	137.9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**